

## **Process for the production of highly refined edible glyceride oils with a proportion of unsaturated fatty acids in the triglyceride combination and their use**

Patent Number: DE3643848

Publication date: 1988-09-01

Inventor(s): SAGREDOS ANGELOS N PROF DR (DE)

Applicant(s): NATEC INST NATURWISS (DE)

Requested Patent: ☐ DE3643848

Application Number: DE19863643848 19861222

Priority Number(s): DE19863643848 19861222

IPC Classification: C11C3/10; C11C3/06; A23D5/00; C11B1/04; C11B1/16; C11B3/02

EC Classification: C11B3/10

Equivalents:

---

### **Abstract**

---

The invention relates to a process for the production of highly refined edible glyceride oils with a proportion of unsaturated fatty acids in the triglyceride combination, in which the glyceride oil is, after a conventional alkaline or physical refining, dissolved in a non-polar solvent and then treated with activated silica gel. The glyceride oil which is virtually free of unwanted concomitant substances, such as dimeric, trimeric or oxidised triglycerides, is obtained from the resulting eluate after removal of the non-polar solvent under mild conditions. These highly refined glyceride oils can be used to produce high-value edible fat products, in particular for dietetic purposes.

---

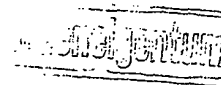
Data supplied from the **esp@cenet** database - I2



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 36 43 848.0  
22 Anmeldetag: 22. 12. 86  
43 Offenlegungstag: 1. 9. 88

51 Int. Cl. 4:  
C11C 3/10  
C 11 C 3/06  
A 23 D 5/00  
// C11B 1/04,1/16,  
3/02



DE 3643848 A1

71 Anmelder:

NATEC Institut für naturwissenschaftlich-technische  
Dienste GmbH, 2000 Hamburg, DE

74 Vertreter:

Schulmeyer, K., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,  
2087 Hasloh

72 Erfinder:

Sagredos, Angelos N., Prof. Dr., 2000 Hamburg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Herstellung hochraffinierter eßbarer Glyceridöle mit einem Anteil an ungesättigten Fettsäuren im Triglyceridverband und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochraffinierter eßbarer Glyceridöle mit einem Anteil an ungesättigten Fettsäuren im Triglyceridverband, bei dem das Glyceridöl nach einer herkömmlichen alkalischen oder physikalischen Raffination in einem unpolaren Lösungsmittel gelöst und dann mit aktiviertem Kieselgel behandelt wird. Aus dem erhaltenen Eluat gewinnt man nach schonender Entfernung des unpolaren Lösungsmittels das von unerwünschten Begleitstoffen, wie dimeren, trimeren oder oxidierten Triglyceriden, praktisch freie Glyceridöl. Diese hochraffinierten Glyceridöle lassen sich zur Herstellung von hochwertigen Speisefettprodukten, insbesondere für diätetische Zwecke, verwenden.

DE 3643848 A1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung hochraffinierter eßbarer Glyceridöle mit einem Anteil an ungesättigten Fettsäuren im Triglyceridverband, bei dem die rohen Glyceridöle durch alkalische oder physikalische Raffination entschleimt, entsäuert, mit Bleicherden behandelt und mit Wasserdampf desodoriert werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das so behandelte Glyceridöl anschließend in einem unpolaren Lösungsmittel löst, die Lösung in an sich bekannter Weise über eine mit unpolarem Lösungsmittel eingeschlammte Kieselgelsäule schickt und aus dem erhaltenen Eluat nach schonender Entfernung des unpolaren Lösungsmittels das hochraffinierte Glyceridöl gewinnt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Glyceridöl ein linol- und/oder linolensäure-reiches Öl eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Sonnenblumenöl, Sojaöl, Safloröl, Primrose-Öl, Baumwollsaatöl und/oder Leinöl eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Glyceridöl ein an Eicosapentaensäure und/oder Docosahexaensäure reiches Öl eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Fischöl eingesetzt wird.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als unpolares Lösungsmittel Pentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan und/oder Petroleumbenzin eingesetzt wird.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß für die Kieselgelsäule ein aktiviertes Kieselgel mit einer Korngröße von 0,05 bis 0,2 mm eingesetzt wird.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung von 5 bis 75 Gew.-% Glyceridöl in einem unpolaren Lösungsmittel eingesetzt wird.
9. Verwendung eines hochraffinierten Glyceridöls, erhalten gemäß dem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, zur Herstellung von hochwertigen Speisefettprodukten, insbesondere für diätetische Zwecke.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochraffinierter eßbarer Glyceridöle mit einem Anteil an ungesättigten Fettsäuren im Triglyceridverband sowie die Verwendung nach diesem Verfahren hergestellter hochgereinigter Glyceridöle zur Herstellung von Speisefettprodukten.

Es ist bekannt, eßbare Glyceridöle zur Verbesserung von Geschmack, Geruch, Farbe, Lagereigenschaften u.dgl. einer Raffinationsbehandlung zu unterwerfen. Da die rohen Glyceridöle in sehr verschiedener Zusammensetzung und unterschiedlicher Qualität auftreten, wird die Raffinationsbehandlung auf das jeweils zu raffinierende Glyceridöl eingestellt, d. h. die Raffinationsverfahren müssen hinsichtlich der Verfahrensbedingungen flexibel sein. Im Prinzip sind die einzelnen Verfahrensschritte jedoch seit geraumer Zeit im wesentlichen gleich geblieben. Man unterscheidet folgende Verfahrensstufen:

- 1) Entfernung suspendierter Begleitstoffe durch Filtration, Zentrifugieren usw.,
- 2) Entschleimung zur Entfernung von Phosphatiden und anderen Kolloiden,
- 3) Entsäuerung durch Behandlung mit Alkalien, durch Destillation oder andere Verfahren,
- 4) Bleichung zur Entfernung von Farbstoffen und Resten von Schleimstoffen durch Adsorption an aktiven Erden und
- 5) Dämpfung oder Desodorisierung zur Beseitigung flüchtiger Geruchs- und Geschmacksstoffe durch Vakuum-Dampfbehandlung.

Während bei der Alkali-Raffination bei der Abtrennung des Soapstocks in der Entsäuerungsstufe mit einem relativ hohen Verlust an Neutralölen gerechnet werden muß, läßt sich dieser Verlust bei der physikalischen Raffination, bei der Entsäuerung und Dämpfung in einer Verfahrensstufe durchgeführt werden, deutlich vermindert. Da die physikalische Raffination aber in der Regel bei höheren Temperaturen, kurzzeitig bis 270°C, ausgeführt wird, bilden sich hier noch mehr Anteile an dimeren und oxidierten Triglyceriden, als dies normalerweise bei der Alkali-Raffination in der Dämpfungsstufe der Fall ist.

Obwohl daher mit Hilfe der herkömmlichen Raffinationsverfahren wichtige Eigenschaften, wie Geschmack, Geruch, Farbe und Lagereigenschaften, der eßbaren Glyceridöle verbessert werden können, haben neuere analytische Untersuchungen an in herkömmlicher Weise vollraffinierten Glyceridölen, z. B. an Sojaöl, ergeben, daß diese raffinierten Öle noch merkliche Mengen an Begleitstoffen, insbesondere an dimeren, oligomeren und oxidierten Triglyceriden, enthalten. Die gefundenen Mengen an Begleitstoffen verursachen in der Regel bei der Verwendung dieser Öle in Lebensmitteln zwar keine merkliche Verschlechterung von Geschmack, Geruch und Lagereigenschaften in den Endprodukten, für höhere Qualitätsansprüche, insbesondere für diätetische Zwecke, ist es jedoch wünschenswert, raffinierte Glyceridöle für die Herstellung von Speisefettprodukten zu verwenden, die möglichst frei von solchen unerwünschten dimeren, oligomeren oder oxidierten Nebenprodukten sind.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Raffinationsverfahren zu schaffen, bei dem Glyceridöle mit einem Anteil an ungesättigten Fettsäuren im Triglyceridverband erhalten werden, die keine oder nur vernachlässigbar geringe Mengen an dimeren, oligomeren und oxidierten Triglyceriden enthalten und die daher auf Grund ihrer hohen Qualität zur Herstellung von besonders hochwertigen Speisefettprodukten, z. B. für diätetische Zwecke, verwendet werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung hochraffinierter eßbarer Glyceridöle mit einem Anteil an ungesättigten Fettsäuren im Triglyceridverband, bei dem die rohen Glyceride durch alkalische oder physikalische Raffination entschleimt, entsäuert, mit Bleicherden behandelt und mit

Wasserdampf desodoriert werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man das so behandelte Glyceridöl anschließend in einem unpolaren Lösungsmittel löst, die Lösung in an sich bekannter Weise über eine mit unpolarem Lösungsmittel eingeschlammte Kieselgelsäule schickt und aus dem erhaltenen Eluat nach schonender Entfernung des unpolaren Lösungsmittels das hochraffinierte Glyceridöl gewinnt.

Aus der DE-PS 24 40 111 als dem nächstliegenden Stand der Technik ist ein Verfahren zur Behandlung von eßbarem Glyceridöl zur Verbesserung seiner Farbe und seiner Lagereigenschaften bekannt, bei dem das zu raffinierende Glyceridöl, gelöst in einem nichtpolaren Lösungsmittel, mit einem Metalloxid- oder Metalloxyd-adsorbens, z. B. Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid, in Berührung gebracht und anschließend nach Entfernung des Lösungsmittels mit einer Bleicherde behandelt wird. Nach der Bleichstufe kann das Öl weiter allen üblichen Behandlungen, z. B. einer nachträglichen Dämpfung, unterworfen werden, siehe DE-PS 24 40 111, Spalte 3, Zeile 63 bis Spalte 4, Zeile 5, wonach das bekannte Verfahren vorzugsweise in einem Dreistufenverfahren besteht, das eine Behandlung mit Adsorbens, danach mit Bleicherde und anschließend eine Dämpfung mit Wasserdampf umfaßt.

Das erfindungsgemäße Verfahren unterscheidet sich von diesem bekannten Raffinationsverfahren durch eine andere Reihenfolge der Verfahrensschritte, nämlich darin, daß erst nach der Bleichung und Dämpfung als letzte Verfahrensstufe eine Behandlung der Glyceridöle mit Kieselgel in einem unpolaren Lösungsmittel vorgenommen wird. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß durch diese einfache Maßnahme eine außerordentliche Qualitätsverbesserung der Glyceridöle erzielt werden kann, die mit den herkömmlichen Raffinationsverfahren nicht erreicht wird. Auch im Unterschied zu dem bekannten Verfahren gemäß DE-PS 24 40 111 können die eßbaren Glyceridöle, die auf Grund ihres Anteils an ungesättigten Fettsäuretriglyceriden schwieriger zu raffinieren sind, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens von unerwünschten Nebenbestandteilen, insbesondere von dimeren, oligomeren und oxidierten Triglyceriden, praktisch vollständig befreit werden.

Dieses gute Ergebnis konnte auf Grund der Lehre, die aus der DE-PS 24 40 111 entnommen werden kann, nicht erwartet werden. Die nach dem bekannten Verfahren behandelten Glyceridöle sind zwar nach der Behandlung farblos und zeigen auch eine befriedigende Lagerstabilität, enthalten jedoch, wie entsprechende vergleichende Untersuchungen ergaben, noch merkliche Mengen an unerwünschten dimeren, oligomeren und oxidierten Triglyceriden.

Mit Hilfe des aus der DE-PS 24 40 111 beschriebenen Verfahrens kann daher das der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Problem nicht gelöst werden, wie nachfolgend anhand von Vergleichsbeispielen näher gezeigt wird.

Aus der DE-PS 24 40 111 geht ferner hervor, daß eine Änderung in der Reihenfolge der Verfahrensschritte beim Raffinationsverfahren derart, daß die Behandlung des Glyceridöls mit aktiviertem Kieselgel erst nach der Bleichbehandlung durchgeführt wird, zu deutlich schlechteren Ergebnissen bezüglich des Geschmacks und der Lagerstabilität der Glyceridöle führen soll. Ein Fachmann auf diesem Gebiet mußte auf Grund dieser Lehre annehmen, daß ein Verfahren, bei dem wie im erfindungsgemäßen Verfahren die Behandlung des Glyceridöls mit aktiviertem Kieselgel erst nach der Bleichstufe durchgeführt wird, zu deutlich schlechteren Ergebnissen führt als ein Verfahren gemäß DE-PS 24 40 111. Auf Grund dieses Standes der Technik konnte daher nicht erwartet werden und war tatsächlich auch überraschend, als gefunden wurde, daß das erfindungsgemäße Verfahren, bei dem die Behandlung des Glyceridöls mit aktiviertem Kieselgel erst nach der Bleich- und Dämpfungsbehandlung erfolgt, zu einem qualitätsmäßig erheblich verbesserten Glyceridöl führt, das im Unterschied zu Glyceridölen, die nach dem Verfahren gemäß DE-PS 24 40 111 raffiniert wurden, keine oder nur unwesentliche Mengen an unerwünschten Begleitstoffen, insbesondere an dimeren, oligomeren und oxidierten Triglyceriden, enthält. Dies geht auch aus den Vergleichsbeispielen hervor.

Als Ausgangsprodukte für das erfindungsgemäße Verfahren sind grundsätzlich alle bekannten Glyceridöle mit einem Anteil an ungesättigten Fettsäuren im Triglyceridverband geeignet. Bevorzugt werden linol- und/oder linolensäurereiche Glyceridöle eingesetzt, besonders bevorzugt Sonnenblumenöl, Sojaöl, Safloröl, Primrose-Öl, Baumwollsaatöl und/oder Leinöl. Ferner werden auch solche Glyceridöle bevorzugt eingesetzt, die reich an Eicosapentaensäure und/oder Docosahexaensäure sind, wobei besonders bevorzugt die verschiedenen Fischöle, z. B. Sardinenöl, Lachsöl, Heringsöl, Makrelenöl u. dgl., eingesetzt werden.

Die rohen Glyceridöle werden zunächst in herkömmlicher Weise raffiniert, d. h. entschleimt, entsäuert, mit Bleicherden behandelt und einer Dämpfung mit Wasserdampf unterworfen, wobei die Bedingungen für die einzelnen Verfahrensschritte dem Fachmann bekannt sind und je nach der Zusammensetzung der Glyceridöle variiert werden können. Insbesondere bei Glyceridölen mit einem höheren Anteil an ungesättigten Fettsäuren im Triglyceridverband, wie sie z. B. bei Fischölen vorliegen, muß die thermische Belastung während der Dämpfung bzw. während der physikalischen Raffination möglichst gering gehalten werden. So empfiehlt es sich beispielsweise im Falle der Fischöle, bei etwa 180°C drei bis vier Stunden lang zu dämpfen, d. h. die üblichen Dämpfungstemperaturen, die bei ca. 200 bis 240°C liegen, und die übliche Dämpfungsdauer, die bei fünf bis sieben Stunden liegt, deutlich herabzusetzen. In Kombination mit der erfindungsgemäßen letzten Verfahrensstufe, der Behandlung des in einem unpolaren Lösungsmittel gelösten Glyceridöls mit Kieselgel, reichen die milderen Dämpfungsbedingungen vollständig aus, um hochraffinierte Glyceridöle zu erhalten, die praktisch frei von Nebenbestandteilen, wie dimeren oder oxidierten Triglyceriden, sind.

Das bereits einer herkömmlichen Alkali-Raffination oder physikalischen Raffination unterworfene Glyceridöl wird gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren in einem unpolaren Lösungsmittel gelöst, wobei Pentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan und/oder Petroleumbenzin besonders leicht verfügbar und gut geeignet sind und daher bevorzugt eingesetzt werden.

Die Lösung des Glyceridöls kann sehr verschiedene Konzentrationen aufweisen, wobei eine sehr niedrige Konzentration des Glyceridöls den Nachteil hat, daß unnötig große Mengen an Lösungsmittel eingesetzt und aufgearbeitet werden müssen, wogegen sehr hohe Glyceridölkonzentrationen ziemlich viskos sind und daher bei

der Beschickung über eine Kieselgelsäule nicht gut zu handhaben sind, so daß leicht Schwierigkeiten auftreten können. Praktische Versuche haben gezeigt, daß sich Lösungen von 5 bis 75 Gew.-% Glyceridöl in einem unpolaren Lösungsmittel problemlos und wirtschaftlich vorteilhaft verarbeiten lassen, weshalb Lösungen in diesem Konzentrationsbereich bevorzugt eingesetzt werden.

- 5 Die Behandlung von zu raffinierenden Speiseölen, gelöst in unpolaren Lösungsmitteln, mit aktiviertem Kieselgel ist an sich bekannt, wie u. a. aus der vorstehend zitierten DE-PS 24 40 111 hervorgeht. Die Durchführung einer solchen Behandlung im Anschluß an eine herkömmliche Raffinationsbehandlung hat sich entgegen den Erwartungen, die auf Grund der aus DE-PS 24 40 111 bekannten Lehre gezogen werden müssen, überraschen-
- 10 derweise als sehr vorteilhaft erwiesen, d. h. die Qualität des nach dieser Behandlung erhaltenen Glyceridöls ist wesentlich besser als diejenige von Glyceridölen, die nur der herkömmlichen Raffination unterworfen wurden. Das gilt auch für Glyceridöle, die nach dem aus DE-PS 24 40 111 bekannten Verfahren behandelt worden sind.

Für die Kieselgelsäulen werden zweckmäßig aktivierte Kieselgele eingesetzt, die ziemlich feinkörnig sind, wobei sich aktivierte Kieselgele mit einer durchschnittlichen Korngröße im Bereich von 0,05 bis 0,2 mm besonders gut bewährt haben, weshalb solche Kieselgele bevorzugt eingesetzt werden.

- 15 Aus dem nach der Kieselgelbehandlung erhaltenen Eluat wird das unpolare Lösungsmittel möglichst schonend entfernt, beispielsweise durch Destillation bei 60 bis 70°C zunächst unter Normaldruck und später unter Wasserstrahlpumpen-Vakuum, wobei die letzten Reste an Lösungsmittel unter kurzfristig leicht erhöhten Temperaturen (bis 110°C) mit gereinigtem Stickstoff abgeblasen werden. Das erhaltene hochraffinierte Glyceridöl ist praktisch frei von oxidierten und oligomeren Triglyceriden und enthält nur noch sehr geringe Mengen an
- 20 dimeren Triglyceriden.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele weiter erläutert.

#### Beispiel 1:

#### 25 Herstellung eines hochraffinierten Fischöls

Als Ausgangsprodukt wurde ein rohes Fischöl eingesetzt, das folgende Zusammensetzung und Eigenschaften aufwies:

30	Fettsäuren	GC-Flächen-%
	C <sub>14:0</sub>	6,4
	C <sub>15:0</sub>	0,4
	C <sub>16:0</sub>	12,5
35	C <sub>16:1</sub>	6,2
	C <sub>17:0</sub>	0,4
	C <sub>18:0</sub>	1,6
	C <sub>18:1</sub>	14,6
	C <sub>18:2</sub>	1,9
40	C <sub>18:3</sub>	1,1
	C <sub>18:4</sub>	2,6
	C <sub>20:1</sub>	12,3
	C <sub>20:4</sub>	1,1
	C <sub>20:5</sub>	6,1
45	C <sub>22:1</sub>	17,4
	C <sub>22:5</sub>	0,9
	C <sub>22:6</sub>	7,1
	C <sub>24:1</sub>	0,8
50	Gardner-Farbzahl	12—13
	Lovibond-Farbzahl	40 gelb, 12 rot
	Säurezahl	6,7
	$\alpha$ -Tocopherol	129 mg/kg
	monomere Triglyceride	94,90%
55	dimere Triglyceride	0,35%
	trimere Triglyceride	<0,05%
	Sensorik	stark fischig riechend

- 60 Das rohe Fischöl wurde zunächst einer herkömmlichen Alkali-Raffination unterworfen, wie nachfolgend beschrieben:

#### a) Entschleimung

- 9,4 kg rohes Fischöl wurden unter Stickstoff auf 70°C erhitzt, unter Rühren 9,4 g (1%, bezogen auf Öl) einer 50%igen Citronensäure-Lösung zugesetzt und 10 Minuten bei 70°C gerührt. Dann kühlte man innerhalb
- 65 von 30 Minuten unter Rühren auf 25°C ab. Anschließend wurden 141 g (1,5%, bezogen auf Öl) Wasser zugesetzt und 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde unter Rühren in 15 Minuten auf 60°C aufgeheizt. Nach Abkühlung über Nacht auf Raumtemperatur wurde 20 Minuten bei 4400 U/Min. zentrifugiert und das blanke Öl vom Bodensatz dekantiert. Ausbeute: 8,75 kg; Säurezahl: 5,7.

## b) Alkalische Entsäuerung

8,7 kg entschleimtes Fischöl wurden auf 80°C erhitzt. Beim Einrühren von 261 g (3%, bezogen auf Öl) heißem Wasser wurde die Öltemperatur auf 95°C erhöht. Unter schnellem Rühren fügte man nun 442 ml 3 n NaOH zu. Das Rühren wurde dann eingestellt. Anschließend wurden 870 g 95°C heißes Wasser aufgebraust. Die Seifenphase wurde abgelassen und die Ölphase zweimal mit je 870 ml 0,1 n NaOH nachgewaschen. Anschließend wurde zweimal mit jeweils 2 l gesättigter Kochsalzlösung, danach einmal mit 2 l Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknung des Öls bei 90°C/1 hPa wurden 7,94 kg Öl erhalten. 5

## c) Bleichung

7,9 kg des entsäuerten Öles wurden mit 158 g (2%, bezogen auf Öl) Tonsil ACCFF versetzt und 20 Minuten bei 90°C/1 hPa gerührt. Nach Filtration über ein Seitzfilter (Seitz-Fimacel 3) wurden 7,46 kg Öl erhalten. 10

## d) Dämpfung

7,4 g des gebleichten Öles wurden 3 h bei 180°C/<1 hPa mit 10% Wasserdampf-Durchsatz/h gedämpft.

Das auf diesem herkömmlichen Wege raffinierte Fischöl wies die folgenden analytischen Daten auf:

8,3% oxidierte Triglyceride 15

0,7% dimere Triglyceride

0,1% trimere Triglyceride

3—4 Gardner-Farbzahl

## e) Säulung über Kieselgel

Das so behandelte Glyceridöl diente als Ausgangsmaterial für die Behandlung mit aktivem Kieselgel gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren. Zu diesem Zwecke wurden zunächst 7,3 kg des gedämpften Öles in 15 l Hexan gelöst. Die Lösung wurde über eine Kieselgelsäule gegeben, die durch Einschlämmen von 2 kg in Hexan aufgeschlämmtem Kieselgel mit einer Korngröße im Bereich von 0,05 bis 2,0 mm in eine ca. 4 l fassende Glassäule mit einem Durchmesser von 9 cm hergestellt worden war. Das erhaltene Eluat wurde am Rotationsverdampfer bei 60°C/200—25 hPa eingengt und das restliche Lösungsmittel über Nacht mittels Stickstoff bei Raumtemperatur ausgeblasen. Man erhielt 6,74 kg eines hochraffinierten Fischöles mit folgenden analytischen Daten: 25

## Fettsäuren

## GC-Flächen-%

C<sub>14</sub>:0

6,6

C<sub>15</sub>:0

0,4

C<sub>16</sub>:0

12,6

C<sub>16</sub>:1

5,8

C<sub>17</sub>:0

0,4

C<sub>18</sub>:0

1,6

C<sub>18</sub>:1

14,2

C<sub>18</sub>:2

1,9

C<sub>18</sub>:3

1,1

C<sub>18</sub>:4

2,4

C<sub>20</sub>:1

12,4

C<sub>20</sub>:4

0,3

C<sub>20</sub>:5

5,6

C<sub>22</sub>:1

17,9

C<sub>22</sub>:5

0,8

C<sub>22</sub>:6

6,4

C<sub>24</sub>:1

0,8

n-Hexan

<100 ppm

Gardner-Farbzahl

1—2

Lovibond-Farbzahl

2 gelb

Säurezahl

0,2

α-Tocopherol

128 mg/kg

oxidierte Triglyceride

<0,05%

monomere Triglyceride

98,90%

dimere Triglyceride

0,20%

trimere Triglyceride

<0,05%

Sensorik

kein wahrnehmbarer Fischölgeruch

Die Ergebnisse dieses Beispiels zeigen, daß aus dem rohen Fischöl nach der herkömmlichen Alkali-Raffination zwar schon ein raffiniertes Glyceridöl mit aufgehellter Farbe (Gardner-Farbzahl von 12 bis 13 auf 3 bis 4 zurückgegangen) gewonnen wird, daß aber nach der Dämpfungsstufe im Glyceridöl eine ziemlich große Menge an oxidierten Triglyceriden und eine doppelt so große Menge an dimeren und trimeren Triglyceriden wie im Ausgangsfischöl vorliegt. Erst durch die nachfolgende erfindungsgemäße Säulung mit Kieselgel gelingt es, ein hochraffiniertes Glyceridöl mit einem hohen Anteil an ungesättigten Fettsäuren im Triglyceridverband zu erhalten, das geruchlos und nahezu farblos und praktisch frei von oxidierten und trimeren Triglyceriden ist und 65

einen deutlich reduzierten Gehalt an dimeren Triglyceriden aufweist. Der Gehalt an  $\alpha$ -Tocopherol bleibt dagegen im wesentlichen erhalten, wodurch ein gewisser Oxidationsschutz für das hochraffinierte Öl gegeben ist. Dieses Glycidöl kann daher für die Herstellung von Speisefettprodukten von sehr hoher Qualität verwendet werden.

5

## Beispiel 2:

## Herstellung eines hochraffinierten Sojaöls

- 10 Als Ausgangsmaterial wurde ein nach herkömmlichem Alkali-Raffinationsverfahren vollraffiniertes Sojaöl eingesetzt, das folgende analytische Daten aufweist:

Analyse	Ergebnis
15 oxidierte Triglyceride	4,8%
monomere Triglyceride	96,8%
dimere Triglyceride	0,75%
trimere Triglyceride	0,1%
20 Gardner-Farbzahl	3—4
$\alpha$ -Tocopherol	84 mg/kg
$\beta$ -Tocopherol	5 mg/kg
$\gamma$ -Tocopherol	623 mg/kg
$\delta$ -Tocopherol	170 mg/kg

25

Auch dieses nach einem bekannten Raffinationsverfahren erhaltene Glycidöl wies zwar eine aufgehellte Farbe, aber einen erheblichen Anteil an oxidierten Triglyceriden und merkliche Mengen an dimeren und trimeren Triglyceriden auf.

- 30 400 kg dieses raffinierten Sojaöls wurden in 800 l n-Hexan gelöst. 90 kg Kieselgel, das bei 150°C 16 Stunden lang aktiviert worden war und eine durchschnittliche Korngröße im Bereich von 0,05 bis 0,2 mm aufwies, wurde mit Hilfe eines PreBlufrüttlers (Vibrator) in eine Edelstahldrucksäule von 1,5 m Höhe und 0,4 m Durchmesser eingebracht. Danach wurde die Säule verschlossen und mit 200 l n-Hexan innerhalb von 2 Stunden äquilibriert. Die Lösung aus 400 kg Sojaöl und 800 l n-Hexan wurde mit einem Durchfluß von 120 l/Std. von unten nach oben durch die Kieselgelsäule mit einem Druck von 1 bis 1,5 bar gepumpt.

- 35 Es wurde ein Gesamteluat von etwa 1200 l erhalten, aus dem das n-Hexan in einer Destillationsapparatur bei 70°C Manteltemperatur abdestilliert wurde. Restmengen an n-Hexan wurden zunächst unter Wasserstrahlpumpenvakuum bei 70°C abdestilliert und dann mit nachgereinigtem Stickstoff 2 Stunden abgeblasen, wobei die Temperatur in der 1. Stunde 70°C, danach 15 Minuten lang 110°C und schließlich 45 Minuten wieder 70°C betrug. Das Sojaöl wurde anschließend über Seitz-Filter filtriert. Es wurde eine Ausbeute von 377 kg (94%)  
 40 hochraffiniertem Sojaöl erhalten, das die nachfolgend zusammengestellten analytischen Daten aufwies:

Analyse	Ergebnis
n-Hexan	100 ppm
45 Gardner-Farbzahl	1
oxidierte Triglyceride	< 0,05%
monomere Triglyceride	99,1%
dimere Triglyceride	0,3%
trimere Triglyceride	< 0,05%
50 $\alpha$ -Tocopherol	80 mg/kg
$\beta$ -Tocopherol	5 mg/kg
$\gamma$ -Tocopherol	606 mg/kg
$\delta$ -Tocopherol	154 mg/kg

- 55 Auch die Ergebnisse dieses Beispiels zeigen, daß das nach dem bekannten Verfahren vollraffinierte Glycidöl durch die erfindungsgemäß nachgeschaltete Behandlung mit aktiviertem Kieselgel in einem unpolaren Lösungsmittel in der Qualität noch erheblich verbessert wurde. Insbesondere war die Gardner-Farbzahl von 3 bis 4 auf 1 gesunken, der Gehalt an dimeren Triglyceriden war um mehr als die Hälfte des vollraffinierten Ausgangsöls gesunken, und schließlich war das Endprodukt praktisch frei von trimeren und oxidierten Triglyceriden. Auch  
 60 hier blieb der Gehalt an Tocopherolen im wesentlichen erhalten. Das erhaltene hochraffinierte Sojaöl läßt sich daher zur Herstellung von hochwertigen Speisefettprodukten, insbesondere für diätetische Zwecke, sehr gut verwenden.

## Vergleichsbeispiele 3 bis 5:

65

## Raffination nach herkömmlichem Raffinationsverfahren

Als Ausgangsmaterialien wurden rohes Sonnenblumenöl, rohes Sojaöl und rohes Rapsöl mit den folgenden

analytischen Daten eingesetzt:

Analyse	Ergebnis roh. SB-Öl	roh. Sojaöl	roh. Rapsöl
Monomere Triglyceride	97,15%	97,35%	97,70%
dimere Triglyceride	<0,05%	<0,05%	<0,05%
trimere Triglyceride	<0,05%	<0,05%	<0,05%
oxidierte Triglyceride	4,10%	2,60%	3,80%

Die drei rohen Speiseöle wurden einer herkömmlichen Alkali-Raffination unterworfen, wie im Detail in Beispiel 1 beschrieben. Nach der Entschleimung, alkalischen Entsäuerung, Bleichung und Dämpfung erhielt man raffinierte Speiseöle mit folgenden analytischen Daten:

Analyse	Ergebnis SB-Öl	Sojaöl	Rapsöl
Monomere Triglyceride	97,65%	97,70%	97,25%
dimere Triglyceride	0,35%	0,40%	0,35%
trimere Triglyceride	<0,05%	<0,05%	<0,05%
oxidierte Triglyceride	2,55%	2,20%	2,80%

Beispiele 6 bis 8:

Raffination nach dem erfindungsgemäßen Verfahren

Die nach herkömmlichen Verfahren raffinierten Speiseöle aus den Beispielen 3 bis 5 wurden in der in Beispiel 2 angegebenen Weise erfindungsgemäß behandelt. Dabei wurden hochraffinierte Speiseöle mit den folgenden analytischen Daten erhalten:

Analyse	Ergebnis SB-Öl	Sojaöl	Rapsöl
Monomere Triglyceride	98,85%	97,75%	98,05%
dimere Triglyceride	0,20%	0,20%	0,15%
trimere Triglyceride	<0,05%	<0,05%	<0,05%
oxidierte Triglyceride	<0,05%	<0,05%	<0,05%

Diese Ergebnisse zeigen deutlich die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens, mit dem die noch merklichen Mengen an oxidierten Triglyceriden praktisch vollständig entfernt werden konnten.

Vergleichsbeispiel 9:

Raffination von Sojaöl nach dem Verfahren gemäß DE-PS 24 40 111.

Von einem entschleimten, sonst aber nicht vorbehandelten Sojaöl wurde eine 50%ige Lösung in n-Hexanol hergestellt und im Verhältnis Kieselgel : Sojaöl = 1 : 4 über eine Kieselgelsäule gegeben. Nach Entfernung des Hexans durch Abdestillieren wurde das Sojaöl mit 2% Bleicherde 20 Minuten bei 105°C/1,5 mbar gebleicht. Eine Probe des gebleichten Öles wurde analytisch untersucht, die restliche Ölmenge anschließend 1 Stunde bei 220°C, 4 Stunden bei 250°C und 10 Minuten bei 270°C gedämpft. Das erhaltene desodorisierte Sojaöl wurde ebenfalls analytisch untersucht. Die Ergebnisse sind nachfolgend zusammengestellt:

Analyse	Ergebnis roh	Sojaöl gebleicht	gedämpft
Monomere Triglyceride	99,30%	99,05%	97,45%
dimere Triglyceride	<0,05%	0,25%	1,70%
trimere Triglyceride	<0,05%	<0,05%	0,15%
oxidierte Triglyceride	2,0%	3,3%	4,4%



Aus den Ergebnissen geht hervor, daß das gemäß DE-PS 24 40 111 raffinierte Sojaöl nach der Bleichung nur geringfügig größere Mengen an dimeren Triglyceriden als das rohe Sojaöl aufweist, daß diese Menge aber nach der Dämpfung um das 7fache auf 1,7% ansteigt. Auch die Menge an oxidierten Triglyceriden steigt kräftig an und beträgt nach der Dämpfung mehr als das Doppelte der Menge im rohen Sojaöl.

5

Beispiel 10:

## Raffination von Sojaöl nach dem erfindungsgemäßen Verfahren

- 10 Das aus Beispiel 9 nach der Dämpfung erhaltene raffinierte Sojaöl wurde im Verhältnis Kieselgel : Sojaöl = 1 : 1 von unten nach oben durch eine Kieselgelsäule gepumpt und so weiter behandelt, wie in Beispiel 2 beschrieben. Es wurde ein hochraffiniertes Sojaöl mit den folgenden analytischen Daten erhalten:

Analyse	Ergebnis hochraff. Sojaöl
15 Monomere Triglyceride	99,10%
dimere Triglyceride	0,40%
trimere Triglyceride	< 0,05%
20 oxidierte Triglyceride	< 0,05%

Ein Vergleich mit dem Endprodukt aus Vergleichsbeispiel 9 zeigt, daß mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Sojaöl erhalten wird, das praktisch frei von trimeren und oxidierten Triglyceriden ist und nur noch eine sehr geringe Menge an dimeren Triglyceriden aufweist.

- 25 Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen hochraffinierten Glyceridöle mit einem Anteil an ungesättigten Fettsäuren im Triglyceridverband sind hervorragend geeignet zur Herstellung von hochwertigen Speisefettprodukten, insbesondere für diätetische Zwecke.

30

35

40

45

50

55

60

65